

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 12 août 1999 (12.08.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/02830	Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98015/SG
Date du dépôt international (jour/mois/année) 22 décembre 1998 (22.12.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 janvier 1998 (13.01.98)
Déposant LANG, Gérard etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

25 juin 1999 (25.06.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

Antonia Muller



1751  
Translation  
09600134

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference OA98015/SG	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/02830	International filing date (day/month/year) 22 December 1998 (22.12.98)	Priority date (day/month/year) 13 January 1998 (13.01.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC A61K 7/13		
Applicant L'OREAL		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
NOV 13 2000  
TFC-1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 25 June 1999 (25.06.99)	Date of completion of this report 30 September 1999 (30.09.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02830

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-12, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-21, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/FR 98/02830

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-21	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. Reference is made to the following documents:

D1 = EP-A-0 504 005  
D2 = FR-A-2 694 018  
D3 = DE-A-44 40 955  
D4 = EP-A-0 791 352

2. D1 describes compositions for dyeing keratin fibres comprising an oxidation colourant which differs from 3-methyl 4-amino phenol in combination with a laccase type enzyme (D1: claims).

3. D2 relates to compositions for dyeing keratin fibres comprising a hydroxy-indole or hydroxy-indoline derivative as a oxidation base and a laccase type enzyme (D2: claims).

4. D3 and D4 relate to compositions for dyeing keratin fibres comprising 3-methyl 4-amino phenol as an oxidation base and hydrogen peroxide as a oxidation system.

5. Therefore, the claimed subject matter is novel (PCT Article 33(2)) given that compositions comprising 3-





methyl 4-amino phenol in combination with a laccase type enzyme are not disclosed in any of the above-cited prior art documents.

6. Furthermore, the claimed subject matter involves an inventive step (PCT Article 33(3)), due to improved hair colouring in relation to the compositions described in D1 (the closest prior art), regarding the strength of the colouring and the reduced damage to the keratin fibres (see page 2, line 16 to page 3, line 6 of the present application).



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 04 OCT 1999

WIPO PCT

20+



Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98015/SG	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02830	Date du dépôt international (jour/mois/année) 22/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 13/01/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB A61K7/13		
Déposant L'OREAL et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/06/1999	Date d'achèvement du présent rapport 30.09.99
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Lindner, A N° de téléphone +49 89 2399 8640 



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02830

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

**Description, pages:**

1-12                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-21                      version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,    pages :  
☐ des revendications, n°s :  
☐ des dessins,            feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-21
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-21
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-21
	Non : Revendications



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02830

---

2. Citations et explications

**voir feuille séparée**





V:

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1 = EP-A-0 504 005

D2 = FR-A-2 694 018

D3 = DE-A-44 40 955

D4 = EP-A-0 791 352

2. D1 décrit des compositions pour la teinture des fibres kératiniques comprenant un colorant d'oxydation qui est différent du 3-méthyle 4-amino phénol en association avec une enzyme de type laccase (D1: revendications).
3. D2 se réfère aux compositions pour la teinture des cheveux comprenant un dérivé hydroxyindolique ou hydroxyindolinique en tant que base d'oxydation et une enzyme de type laccase (D2: revendications).
4. D3 et D4 concernent des compositions pour la teinture des fibres kératiniques comprenant le 3-méthyle 4-amino phénol en tant que base d'oxydation et le peroxyde d'hydrogène en tant que système d'oxydation.
5. En conséquence, l'objet revendiqué est nouveau (article 33(2) PCT), vu que des compositions comportant le 3-méthyle 4-amino phénol en association avec une enzyme de type laccase ne sont divulguées dans aucun des documents cités ci-dessus.
6. En outre, l'objet revendiqué implique une activité inventive (article 33(3) PCT), grâce à une coloration des cheveux améliorée par rapport aux compositions telles que décrites dans D1 (état de la technique le plus proche), en ce qui concerne la puissance de la coloration et la dégradation diminuée des fibres kératiniques (voir p. 2, l. 16 - p. 3, l. 6 de la présente demande).



09/600134

534 Rec'd PCT/PTC 12 JUL 2000

RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby declares that, to the best of its knowledge and belief, the following document, prepared by one of its translators competent in the art and conversant with the English and French languages, is a true and correct translation of the accompanying documents in the French language.

Signed this 12th day of July 2000

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. Potts', written in a cursive style.

S. POTTS

Director

For and on behalf of RWS Group plc



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



REÇU le

30 III 1999

Rép: \_\_\_\_\_

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/13</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/36038</b> (43) Date de publication internationale: <b>22 juillet 1999 (22.07.99)</b></p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02830 (22) Date de dépôt international: 22 décembre 1998 (22.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 98/00260 13 janvier 1998 (13.01.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANG, Gérard [FR/FR]; 51B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil sur Seine (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: <u>KERATINOUS FIBRE OXIDATION DYEING COMPOSITION CONTAINING A LACCASE AND DYEING METHOD USING SAME</u> (54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION (57) Abstract The invention concerns a ready-to-use composition for oxidation dyeing of keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a medium suitable for dyeing, 3-methyl 4-amino phenol as oxidation base, and at least an enzyme such as laccase, as well as the dyeing method using said composition. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl 4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>		



WO 99/36038

PCT/FR98/02830

COMPOSITION FOR THE OXIDATION DYEING OF KERATINOUS  
FIBERS CONTAINING A LACCASE AND DYEING METHOD USING  
THIS COMPOSITION

The subject of the invention is a composition  
5 for the oxidation dyeing of keratinous fibers and in  
particular human keratinous fibers such as hair,  
comprising, in a medium appropriate for dyeing, 3-  
methyl-4-aminophenol as oxidation base and at least one  
enzyme of laccase type, and the dyeing method using  
10 this composition.

It is known to dye keratinous fibers, and in  
particular human hair, with dyeing compositions  
containing precursors for oxidation dyeing, in  
particular ortho- and para-phenylenediamines, ortho- or  
15 para-aminophenols, heterocyclic bases generally called  
oxidation bases. The precursors for oxidation dyeing  
(oxidation bases) are colorless or weakly colored  
compounds which, combined with oxidizing products, can  
give rise to dye and colored compounds by a process of  
20 oxidative condensation.

It is also known that the shades obtained  
with these oxidation bases can be varied by combining  
them with couplers or color modifiers, the latter being  
chosen in particular from aromatic meta-diamines, meta-  
25 aminophenols, meta-diphenols and certain heterocyclic  
compounds.





The variety of molecules used in oxidation bases and couplers allows a rich palette of colors to be obtained.

The so-called "permanent" color obtained by means of these oxidation dyes should moreover satisfy a number of requirements. Thus, it should have no drawbacks from the toxicological point of view, it should make it possible to obtain shades of the desired intensity and it should exhibit good resistance toward external agents (light, adverse weather conditions, washing, permanent waving, perspiration, rubbing).

The dyes should also make it possible to cover gray hair, and thus should be the least selective possible, that is to say they should make it possible to obtain the smallest possible differences in color all along the same keratinous fiber, which may indeed be differently sensitized (i.e. damaged) between its tip and its root.

The oxidation dyeing of keratinous fibers is generally carried out in an alkaline medium, in the presence of hydrogen peroxide. However, the use of alkaline media in the presence of hydrogen peroxide has the disadvantage of causing substantial degradation of the fibers, as well as decoloring of the keratinous fibers which is not always desirable.

The oxidation dyeing of keratinous fibers can also be carried out with the aid of oxidizing systems different from hydrogen peroxide such as enzymatic



systems. Thus, it has already been proposed in Patent  
US 3,251,742, Patent Applications FR-A-2,112,549,  
FR-A-2,694,018, EP-A-0,504,005, WO95/07988, WO95/33836,  
WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 and WO97/19999 to  
5 dye keratinous fibers with compositions comprising at  
least [lacuna] oxidation dye, or at least one melanin  
precursor, in combination with enzymes of the laccase  
type, said compositions being brought into contact with  
atmospheric oxygen. These dyeing formulations, although  
10 used under conditions which do not cause degradation of  
the keratinous fibers comparable to that caused by  
dyeings carried out in the presence of hydrogen  
peroxide, lead to colors which are still inadequate  
both from the point of view of homogeneity of the color  
15 distributed along the fiber (unison), from the point of  
view of chromaticity (luminosity) and of the dyeing  
power.

In point of fact, the Applicant Company has  
now just discovered that it is possible to obtain novel  
20 dyes, which are capable of resulting in powerful  
colorings without causing significant degradation of  
the keratinous fibers, which exhibit low selectivity  
and which exhibit good resistance to various attacks to  
which the fibers may be subjected, by combining 3-  
25 methyl-4-aminophenol, as oxidation base, and at least  
one enzyme of laccase type.

This discovery forms the basis of the present  
invention.



The first subject of the invention is therefore a ready-to-use composition for the oxidation dyeing of keratinous fibers and in particular human keratinous fibers such as hair, which comprises, in a  
5 medium appropriate for dyeing:

- 3-methyl-4-aminophenol and/or at least one of its addition salts with an acid, as oxidation base, and
- at least one enzyme of laccase type.

The ready-to-use dyeing composition in  
10 accordance with the invention results in powerful colorings which exhibit low selectivity and excellent properties of resistance both with respect to atmospheric agents, such as light and bad weather, and with respect to perspiration and various treatments to  
15 which the hair may be subjected (washing, permanent deformation).

The subject of the invention is also a method for the oxidation dyeing of keratinous fibers using this ready-to-use dyeing composition.

20 3-Methyl-4-aminophenol and/or its addition salt(s) with an acid preferably represent from 0.0005 to 12% approximately of the total weight of the dyeing composition in accordance with the invention and still more preferably from 0.005 to 6% by weight  
25 approximately of this weight.

The laccase(s) used in the ready-to-use dye composition in accordance with the invention may be chosen in particular from laccases of plant origin,



animal origin, fungal origin (yeasts, molds, fungi) or bacterial origin, organisms which may be of mono- or pluricellular origin. The laccase(s) used in the ready-to-use dyeing composition in accordance with the invention can also be obtained by biotechnology.

Among the laccases of plant origin which can be used according to the invention, there may be mentioned the laccases produced by plants which perform chlorophyll synthesis such as those indicated in Patent Application FR-A-2,694,018.

There may be mentioned, in particular, the laccases present in the extracts of Anacardiaceae such as for example the extracts of *Magnifera indica*, *Schinus molle* or *Pleiogynium timoriense*, in the extracts of Podocarpaceae, *Rosmarinus off.*, *Solanum tuberosum*, *Iris sp.*, *Coffea sp.*, *Daucus carota*, *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharethus roseus*, *Musa sp.*, *Malus pumila*, *Gingko biloba*, *Monotropa hypopithys* (Indian pipe), *Aesculus sp.*, *Acer pseudoplatanus*, *Prunus persica* and *Pistacia palaestina*.

Among the laccases of fungal origin optionally obtained by biotechnology which can be used according to the invention, there may be mentioned the laccase(s) derived from *Polyporus versicolor*, *Rhizoctonia praticola* and *Rhus vernicifera* such as described, for example, in Patent Applications FR-A-2,112,549 and EP-A-504005, the laccases described in Patent Applications WO95/07988, WO95/33836,





WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 and WO97/19999,  
whose content is an integral part of the present  
description, such as for example the laccase(s) derived  
from *Scytalidium*, *Polyporus pinsitus*, *Myceliophthora*  
5 *thermophila*, *Rhizoctonia solani*, *Pyricularia orizae*, or  
variants thereof. There may also be mentioned the  
laccase(s) derived from *Trametes versicolor*, *Fomes*  
*fomentarius*, *Chaetomium thermophile*, *Neurospora crassa*,  
*Coriolus versicol*, *Botrytis cinerea*, *Rigidoporus*  
10 *lignosus*, *Phellinus noxius*, *Pleurotus ostreatus*,  
*Aspergillus nidulans*, *Podospora anserina*, *Agaricus*  
*bisporus*, *Ganoderma lucidum*, *Glomerella cingulata*,  
*Lactarius piperatus*, *Russula delica*, *Heterobasidion*  
*annosum*, *Thelephora terrestris*, *Cladosporium*  
15 *cladosporioides*, *Cerrena unicolor*, *Coriolus hirsutus*,  
*Ceriporiopsis subvermispore*, *Coprinus cinereus*,  
*Panaeolus papilionaceus*, *Panaeolus sphinctrinus*,  
*Schizophyllum commune*, *Dichomitius squalens* and  
variants thereof.

20           The laccases of fungal origin optionally  
obtained by biotechnology will be preferably chosen.

          The enzymatic activity of the laccases used  
in accordance with the invention and which have  
syringaldazine among their substrates can be defined  
25 from the oxidation of syringaldazine under aerobic  
conditions. The Lacu unit corresponds to the quantity  
of enzyme catalyzing the conversion of 1 mmol of  
syringaldazine per minute at a pH of 5.5 and at a



temperature of 30°C. The unit U corresponds to the quantity of enzyme producing a delta absorbance of 0.001 per minute, at a wavelength of 530 nm, using syringaldazine as substrate, at 30°C and at a pH of 6.5. The enzymatic activity of the laccases of the invention can also be defined from the oxidation of para-phenylenediamine. The ulac unit corresponds to the quantity of enzyme producing a delta absorbance of 0.001 per minute, at a wavelength of 496.5 nm, using para-phenylenediamine as substrate (64 mM) at 30°C and at a pH of 5.

According to the invention, it is preferable to determine the enzymatic activity in ulac units.

According to a preferred embodiment, the dyeing composition in accordance with the invention also contains one or more couplers, so as to modify or to enrich with highlights the shades obtained by using 3-methyl-4-aminophenol.

The couplers which can be used in the dyeing composition in accordance with the invention can be chosen from the couplers conventionally used in oxidation dyeing and among which may in particular be mentioned meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and heterocyclic couplers.

These couplers are chosen more particularly from 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol, 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxy-



benzene, 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyloxy)benzene,  
2-amino-4-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methoxybenzene,  
1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane,  
sesamol,  $\alpha$ -naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole,  
5 4-hydroxy-N-methylindole, 6-hydroxyindoline,  
2,6-dihydroxy-4-methylpyridine, 1-H-3-methylpyrazole-5-  
one, 1-phenyl-3-methylpyrazole-5-one, 2,6-dimethyl-  
pyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, 2,6-dimethyl[3,2-c]-  
1,2,4-triazole, 6-methylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole,  
10 and their addition salts with an acid.

When they are present, the coupler(s)  
preferably represent from 0.0001 to 8% by weight  
approximately of the total weight of the dyeing  
composition, and still more preferably from 0.005 to 5%  
15 by weight approximately of this weight.

The dyeing composition in accordance with the  
invention can also contain, in addition to the 3-  
methyl-4-aminophenol and/or its addition salts with an  
acid, at least one additional oxidation base which can  
20 be chosen from oxidation bases conventionally used for  
oxidation dyeing. They can be chosen in particular from  
para-phenylenediamines, double bases, para-  
aminophenols, ortho-aminophenols and heterocyclic  
oxidation bases.

25 Among the para-phenylenediamines, there may  
be mentioned more particularly by way of example para-  
phenylenediamine, para-tolylenediamine, 2-chloro-para-  
phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine,



2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,5-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-diethyl-para-phenylenediamine, N,N-dipropyl-para-phenylenediamine,  
5 4-amino-N,N-diethyl-3-methylaniline, N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylaniline, 4-N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-chloroaniline, 2- $\beta$ -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2-fluoro-para-phenylenediamine,  
10 2-isopropyl-para-phenylenediamine, N-( $\beta$ -hydroxypropyl)-para-phenylenediamine, 2-hydroxymethyl-para-phenylenediamine, N,N-dimethyl-3-methyl-para-phenylenediamine, N,N-(ethyl- $\beta$ -hydroxyethyl)-para-phenylenediamine, N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)-para-phenylenediamine, N-(4'-aminophenyl)-para-phenylenediamine, N-phenyl-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -acetylaminoethyloxy-para-phenylenediamine, N-( $\beta$ -methoxyethyl)-para-phenylenediamine, and their addition salts with an  
15 acid.  
20

Among the para-phenylenediamines mentioned hereinabove, there are most particularly preferred para-phenylenediamine, para-tolylenediamine, 2-isopropyl-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -hydroxyethyl-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -hydroxyethyloxy-para-phenylenediamine, 2,6-dimethyl-para-phenylenediamine, 2,6-diethyl-para-phenylenediamine, 2,3-dimethyl-para-phenylenediamine, N,N-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-para-

25





phenylenediamine, 2-chloro-para-phenylenediamine, 2- $\beta$ -acetylaminoethyloxy-para-phenylenediamine, and their addition salts with an acid.

Among the bisphenylalkylenediamines, there  
5 may be mentioned more particularly by way of example  
N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-aminophenyl)-1,3-  
diaminopropanol, N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis(4'-  
aminophenyl)ethylenediamine, N,N'-bis(4-aminophenyl)-  
tetramethylenediamine, N,N'-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-  
10 bis(4-aminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-bis(4-  
methylaminophenyl)tetramethylenediamine, N,N'-  
bis(ethyl)-N,N'-bis(4'-amino-3'-methylphenyl)ethylene-  
diamine, 1,8-bis(2,5-diaminophenoxy)-3,5-dioxaoctane,  
and their addition salts with an acid.

15 Among the para-aminophenols, there may be  
mentioned more particularly by way of example para-  
aminophenol, 4-amino-3-fluorophenol, 4-amino-3-  
hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methylphenol, 4-amino-2-  
hydroxymethylphenol, 4-amino-2-methoxymethylphenol,  
20 4-amino-2-aminomethylphenol, 4-amino-2-( $\beta$ -  
hydroxyethylaminomethyl)phenol, 4-amino-2-fluorophenol,  
and their addition salts with an acid.

Among the ortho-aminophenols, there may be  
mentioned more particularly by way of example  
25 2-aminophenol, 2-amino-5-methylphenol, 2-amino-6-  
methylphenol, 5-acetamido-2-aminophenol, and their  
addition salts with an acid.



Among the heterocyclic bases, there may be mentioned more particularly by way of example pyridine derivatives, pyrimidine derivatives and pyrazole derivatives.

5           When they are used, the additional oxidation base(s) preferably represent from 0.0005 to 12% by weight approximately of the total weight of the dyeing composition in accordance with the invention and still more preferably from 0.005 to 6% by weight  
10 approximately of this weight.

In general, the addition salts with an acid which can be used in the context of the dyeing compositions of the invention (oxidation bases and couplers) are in particular chosen from hydrochlorides,  
15 hydrobromides, sulfates and tartrates, lactates and acetates.

The dyeing composition in accordance with the invention may also contain one or more direct dyes.

The medium appropriate for dyeing (or  
20 carrier) of the ready-to-use dyeing composition in accordance with the invention generally consists of water or of a mixture of water and of at least one organic solvent in order to solubilize the compounds which might not be sufficiently soluble in water.

25           The pH of the ready-to-use composition in accordance with the invention is chosen such that the enzymatic activity of the laccase is sufficient. It is generally of between 4 and 11 approximately, and



preferably between 6 and 9 approximately. It can be adjusted to the desired value by means of acidifying or basifying agents commonly used in dyeing keratinous fibers.

5           The ready-to-use dyeing composition in accordance with the invention may also contain various adjuvants conventionally used in compositions for dyeing hair, such as anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactants or mixtures  
10 thereof, polymers, antioxidants, enzymes different from the laccases used in accordance with the invention, such as for example peroxidases or oxidoreductases containing 2 electrons, penetrating agents, sequestering agents, perfumes, buffers, dispersing  
15 agents, thickeners, film-forming agents, preservatives, opacifying agents or vitamins.

Of course, persons skilled in the art will be careful to choose this or these optional additional compounds such that the advantageous properties  
20 intrinsically attached to the ready-to-use dyeing composition in accordance with the invention are not, or substantially not, impaired by the addition(s) envisaged.

The ready-to-use dyeing composition in  
25 accordance with the invention can be provided in various forms, such as in the form of liquids, creams, gels, optionally pressurized, or in any other form appropriate for dyeing keratinous fibers, in particular



human hair. In this case, the 3-methyl-4-aminophenol and, if appropriate, the additional oxidation dyes and the enzyme(s) of laccase type are present in the same ready-to-use composition, and consequently said

5 composition should be free of gaseous oxygen, so as to avoid any premature oxidation of the oxidation dye(s).

The subject of the invention is also a method of dyeing keratinous fibers, and in particular human keratinous fibers such as hair, using the ready-to-use  
10 dyeing composition as defined above.

According to this method, at least one ready-to-use dyeing composition as defined above is applied to the fibers for a sufficient time to develop the desired color, after which they are rinsed, optionally  
15 washed with shampoo, rinsed again and dried.

The time necessary for the development of the color on the keratinous fibers is generally between 3 and 60 minutes and still more precisely 5 and 40 minutes.

20 According to one particular embodiment of the invention, the method comprises a preliminary step consisting in storing in a separate form, on the one hand, a composition (A) comprising, in a medium appropriate for dyeing, 3-methyl-4-aminophenol and/or  
25 at least one of its addition salts with an acid and, on the other hand, a composition (B) containing, in a medium appropriate for dyeing, at least one enzyme of laccase type, and then in mixing them at the time of





use before applying this mixture to the keratinous fibers.

Another subject of the invention is a multi-compartment device or dyeing (kit) or any other multi-compartment packaging system in which a first compartment contains the composition (A) as defined above and a second compartment contains a composition (B) as defined above. These devices may be equipped with a means which makes it possible to deliver the desired mixture to the hair, such as the devices described in Patent FR-2,586,913 in the name of the applicant.

The following examples are intended to illustrate the invention without, however, limiting the scope thereof.

#### DYEING EXAMPLE

The following dyeing composition was prepared:

- 3-Methyl-4-aminophenol 0.25 g
- 20 - 5-N-( $\beta$ -Hydroxyethyl)amino-2-methylphenol 0.30 g
- Laccase obtained from *Rhus vernicifera* containing 180 units/mg sold by the company ICN 1.8 g
- ( $C_8$ - $C_{10}$ )Alkyl polyglucoside in aqueous solution containing 60% of active substance (A.S.), sold under the name ORAMIX CG110® by the company SEPPIC 8.0 g
- 25 - Ethanol 20 g



15

- pH agent                      q.s.                                      pH 6.5
- Demineralized water                                      q.s. for 100 g

The ready-to-use dyeing composition described above was applied to locks of natural gray hair which  
5 is 90% white for 40 minutes at a temperature of 30°C.  
The hair was then rinsed and then dried.

The hair was dyed in a coppery gold shade.

In the dyeing composition described above,  
the *Rhus vernicifera* laccase at 180 units/mg, sold by  
10 the company Sigma, can be replaced by 1.0 g of  
*Pyricularia orizae* laccase at 100 units/mg sold by the  
company ICN.



WO 99/36038

16

PCT/FR98/02830

## CLAIMS

1. A ready-to-use composition for the oxidation dyeing of keratinous fibers and in particular human keratinous fibers such as hair, which comprises,  
5 in a medium appropriate for dyeing:
  - 3-methyl-4-aminophenol and/or at least one of the [sic] its addition salts with an acid, as oxidation base, and
  - at least one enzyme of laccase type.
- 10 2. The composition as claimed in claim 1, wherein the 3-methyl-4-aminophenol and/or its addition salt(s) with an acid represent from 0.0005 to 12% by weight of the total weight of the dyeing composition.
3. The composition as claimed in claim 2,  
15 wherein the 3-methyl-4-aminophenol and/or its addition salt(s) with an acid represent from 0.005 to 6% by weight of the total weight of the dyeing composition.
4. The composition as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the laccase is chosen from  
20 laccases of plant origin, animal origin, fungal origin or bacterial origin and from laccases obtained by biotechnology.
5. The composition as claimed in claim 4,  
wherein the laccase is of plant origin and is chosen  
25 from the laccases present in the extracts of Anacardiaceae, Podocarpaceae, Rosmarinus off., Solanum tuberosum, Iris sp., Coffea sp., Daucus carota, Vinca



minor, *Persea americana*, *Catharethus roseus*, *Musa sp.*,  
*Malus pumila*, *Ginkgo biloba*, *Monotropa hypopithys*  
(Indian pipe), *Aesculus sp.*, *Acer pseudoplatanus*,  
*Prunus persica* and *Pistacia palaestina*.

5                   6.    The composition as claimed in claim 4,  
wherein the laccase is of microbial origin or is  
obtained by biotechnology.

                  7.    The composition as claimed in claim 6,  
wherein the laccase is chosen from the laccases derived  
10 from *Polyporus versicolor*, *Rhizoctonia praticola*, *Rhus*  
*verniciifera*, *Scytalidium*, *Polyporus pinsitus*,  
*Myceliophthora thermophila*, *Rhizoctonia solani*,  
*Pyricularia orizae*, *Trametes versicolor*, *Fomes*  
*fomentarius*, *Chaetomium thermophile*, *Neurospora crassa*,  
15 *Coriolus versicol*, *Botrytis cinerea*, *Rigidoporus*  
*lignosus*, *Phellinus noxius*, *Pleurotus ostreatus*,  
*Aspergillus nidulans*, *Podospora anserina*, *Agaricus*  
*bisporus*, *Ganoderma lucidum*, *Glomerella cingulata*,  
*Lactarius piperatus*, *Russula delica*, *Heterobasidion*  
20 *annosum*, *Thelephora terrestris*, *Cladosporium*  
*cladosporioides*, *Cerrena unicolor*, *Coriolus hirsutus*,  
*Ceriporiopsis subvermispore*, *Coprinus cinereus*,  
*Panaeolus papilionaceus*, *Panaeolus sphinctrinus*,  
*Schizophyllum commune*, *Dichomitium squalens* and  
25 variants thereof.

                  8.    The composition as claimed in any one of  
the preceding claims, wherein the quantity of





laccase(s) is between 0.5 and 200 Lacu per 100 g of dyeing composition.

9. The composition as claimed in any one of the preceding claims, which contains one or more  
5 couplers chosen from meta-phenylenediamines, meta-aminophenols, meta-diphenols and heterocyclic couplers.

10. The composition as claimed in claim 9, wherein the couplers are chosen from 2-methyl-5-aminophenol, 5-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-2-methylphenol,  
10 3-aminophenol, 1,3-dihydroxybenzene, 1,3-dihydroxy-2-methylbenzene, 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyloxy)benzene, 2-amino-4-N-( $\beta$ -hydroxyethyl)amino-1-methoxybenzene,  
1,3-diaminobenzene, 1,3-bis(2,4-diaminophenoxy)propane,  
15 sesamol,  $\alpha$ -naphthol, 6-hydroxyindole, 4-hydroxyindole, 4-hydroxy-N-methylindole, 6-hydroxyindoline, 2,6-dihydroxy-4-methylpyridine, 1-H-3-methylpyrazole-5-one, 1-phenyl-3-methylpyrazole-5-one, 2,6-dimethylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole, 2,6-dimethyl[3,2-c]-  
20 1,2,4-triazole, 6-methylpyrazolo[1,5-a]benzimidazole, and their addition salts with an acid.

11. The composition as claimed in claim 9 or 10, wherein the coupler(s) represent from 0.0001 to 8% by weight of the total weight of the dyeing  
25 composition.

12. The composition as claimed in claim 11, wherein the coupler(s) represent from 0.005 to 5% by weight of the total weight of the dyeing composition.



13. The composition as claimed in any one of the preceding claims, which contains at least one additional oxidation base chosen from para-phenylenediamines, double bases, para-aminophenols,  
5 ortho-aminophenols and heterocyclic oxidation bases.

14. The composition as claimed in claim 13, wherein the additional oxidation base(s) represent from 0.0005 to 12% by weight of the total weight of the dyeing composition.

10 15. The composition as claimed in claim 14, wherein the additional oxidation base(s) represent from 0.005 to 6% by weight of the total weight of the dyeing composition.

16. The composition as claimed in any one of  
15 the preceding claims, wherein the addition salts with an acid are chosen from hydrochlorides, hydrobromides, sulfates and tartrates, lactates and acetates.

17. The composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the medium appropriate  
20 for dyeing consists of water or of a mixture of water and at least one organic solvent.

18. The composition as claimed in any one of the preceding claims, which has a pH of [lacuna] 4 and  
11.

25 19. A method of dyeing keratinous fibers, and in particular human keratinous fibers such as hair, which comprises the application of at least one ready-to-use dyeing composition as defined in any one of the



preceding claims to said fibers for a sufficient time to develop the desired color.

20. The method as claimed in claim 19, which comprises a preliminary step consisting in storing in a  
5 separate form, on the one hand, a composition (A) comprising, in a medium appropriate for dyeing, 3-methyl-4-aminophenol and/or at least one of its addition salts with an acid, as oxidation base, and, on the other hand, a composition (B) containing, in a  
10 medium appropriate for dyeing, at least one laccase enzyme, and then in mixing them at the time of use before applying this mixture to the keratinous fibers.

21. A multicompartment device or dyeing "kit", which comprises a first compartment containing  
15 the composition (A) as defined in claim 20 and a second compartment containing the composition (B) as defined in claim 20.





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 99/36038</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 22 juillet 1999 (22.07.99)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/02830 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 22 décembre 1998 (22.12.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/00260 13 janvier 1998 (13.01.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> <u>LANG</u> , Gérard [FR/FR]; 51B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). <u>COTTERET</u> , Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil sur Seine (FR). <b>(74) Mandataire:</b> GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> KERATINOUS FIBRE OXIDATION DYEING COMPOSITION CONTAINING A LACCASE AND DYEING METHOD USING SAME <b>(54) Titre:</b> COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION <b>(57) Abstract</b> The invention concerns a ready-to-use composition for oxidation dyeing of keratinous fibres, and in particular human keratinous fibres such as hair comprising, in a medium suitable for dyeing, 3-methyl 4-amino phenol as oxidation base, and at least an enzyme such as laccase, as well as the dyeing method using said composition. <b>(57) Abrégé</b> L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl 4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		



COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET  
PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres  
5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl  
4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type  
laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs pour la  
coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement  
bases d'oxydation. Les précurseurs pour la coloration d'oxydation, (bases  
15 d'oxydation), sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à  
des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de  
condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
20 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de  
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines  
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés  
hétérocycliques.

25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans  
30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances  
dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

15 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3 251 742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, 20 EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins colorant d'oxydation, ou au moins un précurseur de mélanine, en association avec des enzymes du type laccase ; 25 lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (unisson), sur le plan de 30 la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant du 3-méthyl 4-amino phénol à titre de base d'oxydation, et au moins une enzyme de type laccase.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

- 10 L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
- 15 - du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, à titre de base d'oxydation, et  
- au moins une enzyme de type laccase.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

25 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

Le 3-méthyl 4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide  
30 représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de

la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi  
5 conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases  
d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures,  
champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être  
mono- ou pluricellulaires. La ou les laccases utilisées dans la composition  
tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent également être  
10 obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer  
les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne  
telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

15

On peut notamment citer les laccases présentes dans les extraits  
d'Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, de  
*Schinus molle* ou de *Pleiogynium timoriense* ; dans les extraits de  
Podocarpacees ; de *Rosmarinus off.* ; de *Solanum tuberosum* ; d'*Iris sp.* ; de  
20 *Coffea sp.* ; de *Daucus carota* ; de *Vinca minor* ; de *Persea americana* ; de  
*Catharethus roseus* ; de *Musa sp.* ; de *Malus pumila* ; de *Gingko biloba* ; de  
*Monotropa hypopithys* (sucepin), d'*Aesculus sp.* ; d'*Acer pseudoplatanus* ; de  
*Prunus persica* et de *Pistacia palaestina*.

25 Parmi les laccases d'origine fongique, éventuellement obtenues par  
biotechnologie, utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases  
issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera*  
telles que décrites par exemples dans les demandes de brevet  
FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; les laccases décrites dans les demandes de  
30 brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998  
et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description

comme par exemple la ou les laccases issues de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, et leurs variantes. On peut également citer la ou les laccases issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de

5 *Neurospora crassa*, de *Colorius versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium*

10 *cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispora*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitius squalens*, et de leurs variantes.

15 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongiques, éventuellement obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention et ayant la syringaldazine parmi leurs substrat peut être définie à partir de

20 l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme

25 substrat, à 30°C et à un pH de 6,5. L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 496,5 nm, en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM), à

30 30°C et à un pH de 5.

Selon l'invention, on préfère déterminer l'activité enzymatique en unités ulac.

Selon une forme de réalisation préférée, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre le 3-méthyl 4-amino phénol.

Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou de ses sels d'addition avec un acide, au

moins une base d'oxydation additionnelle pouvant être choisie parmi les bases d'oxydation utilisées de façon classique pour la teinture d'oxydation. Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases  
5 d'oxydation hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
10 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la  
15 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine,  
20 la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
30 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la

2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.



D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

15

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase soit suffisante. Il est généralement compris entre 4 et 11 environ, et de préférence entre 6 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents épaississants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des vitamines.

25  
30

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les  
5 adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme  
10 appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le 3-méthyl 4-amino phénol et éventuellement les colorants d'oxydation additionnels et la ou les enzymes de type laccase sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter  
15 toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que  
20 définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave  
25 éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

- Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide, et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen
- 15 permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

**EXEMPLE DE TEINTURE**

On a préparé la composition tinctoriale suivante :

5	- 3-méthyl 4-amino phénol	0,25 g
	- 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol	0,30 g
	- Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la société ICN	1,8 g
10	- Alkyl ( $C_8$ - $C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC	8,0 g
	- Ethanol	20 g
	- Agent de pH q.s.	pH 6,5
	- Eau déminéralisée q.s.p.	100 g

15

La composition tinctoriale prêtes à l'emploi décrite ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes, à une température de 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, puis séchés.

20 Les cheveux ont été teints dans une nuance doré cuivré.

Dans la composition tinctoriale décrite ci-dessus, la laccase de *Rhus vernicifera* à 180 unités / mg, vendue par la société Sigma peut être remplacée par 1,0 g de laccase de *Pyricularia oryzae* à 100 unités / mg vendue par la société ICN.

25

## REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres  
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
5 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié  
pour la teinture :
  - du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins l'un des ses sels d'addition avec  
un acide, à titre de base d'oxydation, et
  - 10 - au moins une enzyme de type laccase.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le 3-méthyl  
4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide représentent de  
0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le 3-méthyl  
4-amino phénol et/ou son ou ses sels d'addition avec un acide représentent de  
0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée  
par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases d'origine végétale,  
d'origine animale, d'origine fongique ou d'origine bactérienne et parmi les  
laccases obtenues par biotechnologie.
- 25 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase  
est d'origine végétale et choisie parmi les laccases présentes dans les extraits  
d'Anacardiacees ; de Podocarpacees ; de Rosmarinus off. ; de Solanum  
tuberosum ; d'Iris sp. ; de Coffea sp. ; de Daucus carota ; de Vinca minor ; de  
Persea americana ; de Catharethus roseus ; de Musa sp. ; de Malus pumila ;  
30 de Gingko biloba ; de Monotropa hypopithys (sucepin), d'Aesculus sp. ; d'Acer  
pseudoplatanus ; de Prunus persica et de Pistacia palaestina.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia orizae*, de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de *Neurospora crassa*, de *Colorius versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispora*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitius squalens*, et de leurs variantes.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition tinctoriale.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy

- benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,
- 5 la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les
- 15 coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation
- 20 additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les
- 25 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les
- 30 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

5

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

10 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 4 et 11.

15 19. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

20 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture du 3-méthyl 4-amino phénol et/ou au moins un de ses sels d'addition avec un acide à titre de base d'oxydation et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de laccase,  
25 puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

21. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle  
30 que définie dans la revendication 20 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 20.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/02830

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 September 1992 cited in the application see the whole document ----	1-21
Y	DE 44 40 955 A (HENKEL KGAA) 23 May 1996 see the whole document ----	1-21
A	EP 0 791 352 A (GOLDWELL GMBH) 27 August 1997 see the whole document ----	1-21
A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 January 1994 cited in the application see the whole document -----	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 1999

Date of mailing of the international search report

27/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02830

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0504005	A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
			AT 121931 T	15-05-1995
			CA 2061826 A	09-09-1992
			DE 69202290 D	08-06-1995
			DE 69202290 T	09-11-1995
			ES 2072720 T	16-07-1995
			JP 6172145 A	21-06-1994
DE 4440955	A	23-05-1996	WO 9615766 A	30-05-1996
			EP 0792140 A	03-09-1997
			JP 10508862 T	02-09-1998
EP 0791352	A	27-08-1997	DE 19606976 A	28-08-1997
			DE 19621499 A	04-12-1997
			DE 19621497 A	04-12-1997
FR 2694018	A	28-01-1994	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C n° Internationale No  
PCT/FR 98/02830

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-21
Y	DE 44 40 955 A (HENKEL KGAA) 23 mai 1996 voir le document en entier ---	1-21
A	EP 0 791 352 A (GOLDWELL GMBH) 27 août 1997 voir le document en entier ---	1-21
A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-21

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D n° Internationale No

PCT/FR 98/02830

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0504005 A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
		AT 121931 T	15-05-1995
		CA 2061826 A	09-09-1992
		DE 69202290 D	08-06-1995
		DE 69202290 T	09-11-1995
		ES 2072720 T	16-07-1995
		JP 6172145 A	21-06-1994
DE 4440955 A	23-05-1996	WO 9615766 A	30-05-1996
		EP 0792140 A	03-09-1997
		JP 10508862 T	02-09-1998
EP 0791352 A	27-08-1997	DE 19606976 A	28-08-1997
		DE 19621499 A	04-12-1997
		DE 19621497 A	04-12-1997
FR 2694018 A	28-01-1994	AUCUN	